

(11) Publication number: 61-182940
(43) Date of publication of application: August 15, 1986
(51) Int. Cl.: B32B 15/08
B05D 7/14
B05D 7/24
(21) Application number: 60-23453
(22) Date of filing: February 12, 1985
(71) Applicant: SUMITOMO METAL IND LTD
CHISSO CORP
(72) Inventor: SHIOTA TOSHIAKI et al.
(54) Anti-corrosive metallic product

Claim (1) A metallic product having a cured film on a surface thereof formed by applying and baking an application liquid selected from a group consisting of:

- (a) an application liquid comprising a reaction product of an amino-group containing alkoxysilane or a partial hydrolytic product thereof and an aliphatic unsaturated bond-containing epoxy compound, or a partial hydrolytic product of this reaction product as an application film component;
- (b) an application liquid comprising a mixture of an aliphatic unsaturated bond-containing alkoxysilane or a partial hydrolytic product thereof with a silicic acid ester or a partial hydrolytic product thereof, or a hydrolytic product of a common part of said mixture as an application film component; and
- (c) an application liquid comprising a reaction mixture formed by mixing an amino group-containing alkoxysilane or a partial hydrolytic product thereof and an aliphatic unsaturated bond-containing epoxy compound, which have or have not been previously reacted, or a partial hydrolytic product thereof, an aliphatic unsaturated bond-containing alkoxysilane or a partial hydrolytic product thereof and a silicic acid ester or a partial hydrolytic product thereof, or a hydrolytic product of a common part of said reaction mixture as an application film component.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭61-182940

⑫ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)8月15日
B 32 B 15/08 2121-4F
// B 05 D 7/14 7048-4F
7/24 7048-4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 防食金属製品

⑮ 特 願 昭60-23453

⑯ 出 願 昭60(1985)2月12日

⑰ 発 明 者 塩 田 俊 明 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

⑱ 発 明 者 西 原 実 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

⑲ 発 明 者 若 野 茂 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

⑳ 発 明 者 大 串 益 人 横浜市金沢区乙船町10番1号

㉑ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 出 願 人 チ ヲ ソ 株 式 会 社 大阪市北区中之島3丁目6番32号

㉓ 代 理 人 弁 理 士 広 瀬 章 一

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

防食金属製品

2. 特許請求の範囲

(1) ①アミノ基含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と脂肪酸不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、もしくはこの反応生成物の部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

②脂肪酸不飽和結合含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と、珪酸エステルもしくはその部分加水分解物との混合物、または該混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、
ならびに

③アミノ基含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と脂肪酸不飽和結合含有エポキシ化合物とを予め反応させあるいは反応させずして、これらもしくはその部分加水分解物と、脂肪酸不飽和結合含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と、珪酸エステルもしくはその部分加水分解物とを混合してなる反応混合物、または該

反応混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

から成る群より選ばれた塗布液の塗布・焼付により形成された硬化皮膜を表面に有することを特徴とする金属製品、

(2) 該硬化皮膜の下層として下地処理のクロメート皮膜をさらに有する特許請求の範囲第1項記載の金属製品、

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、表面に珪素樹脂系の防食保護皮膜を形成した金属製品に関する。

(従来の技術)

従来、金属製品、たとえば、めっき鋼板の防錆処理および塗装下地処理としては、クロメート処理が一般的である。しかし、その性能は、いわゆる一時防錆程度のものでしかない。

近年、鋼板などの耐食性を向上させるための新しい防食保護皮膜が多数提案されている。たとえば、特公昭54-34406号、特開昭54-77635号、

同55—62971号、同57—105344号などに、コロイド状シリカと水溶性または水分散性の有機樹脂とから成る有機・無機複合皮膜が提案されている。

しかし、上記皮膜はいずれも、有機樹脂が親水性であるため、十分な耐食性を有しているとは言えない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、金属製品の防錆処理、塗装下地処理として優れた耐水性、耐食性を有する新規な防食保護皮膜を有する金属製品を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、特に反応性の高いアルコキシシラン含有塗布液、具体的には、(i)アミノ基含有アルコキシシランと脂肪酸不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、または(ii)脂肪酸不飽和結合含有アルコキシシランと珪酸エステルとの混合物、のいずれかを塗膜成分とする塗布液を金属製品の表面に塗布したのち、塗膜を加熱硬化することにより得た硬化皮膜が、上記目的の達成を可能

反応混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

から成る群より選ばれる塗布液の塗布・焼付により形成された硬化皮膜を表面に有することを特徴とする金属製品である。

本発明の1態様によると、金属製品は、上記硬化皮膜のほかに、さらに下地層としてクロメート皮膜を有している。

(作用)

本発明において使用するアミノ基含有アルコキシシランとしては、分子内に活性水素を有するアミン、すなわち一級または二級アミンの構造と、加水分解性シランの構造の両方を含有するものであればよく、特に特定の化合物には制限されない。商業生産され、容易に入手できる実用的なものの代表例としては、3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。別の例として、3-(α -アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシランがある。

このアルコキシシランは、シランカップリング

にすること、上記の(i)と(ii)の両者を併用することにより良い塗膜物性が得られることを見出し、本発明を完成させた。

ここに、本発明は、

(a)アミノ基含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と脂肪酸不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、もしくはこの反応生成物の部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

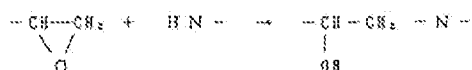
(b)脂肪酸不飽和結合含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と、珪酸エステルもしくはその部分加水分解物との混合物、または該混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、ならびに

(c)アミノ基含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と脂肪酸不飽和結合含有エポキシ化合物とを予め反応させあるいは反応させずして、これらもしくはその部分加水分解物と、脂肪酸不飽和結合含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と、珪酸エステルもしくはその部分加水分解物とを混合してなる反応混合物、または該

剤の使用にあたって通常行われる如く、予め部分的に加水分解したもの、すなわち一部脱水縮合によりオリゴマーの状態にした部分加水分解物を使用することもできる。

一方、このアルコキシシランと反応させる脂肪酸不飽和結合含有エポキシ化合物としては、ビニル基、ビニリデン基、アクリロキシ基、またはメタクリロキシ基のような脂肪酸不飽和結合とエポキシ基とを同一分子内に有する化合物であれば、本発明の目的を達することは可能である。代表例として、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどを挙げることができる。

本発明によると、上記のアミノ基含有アルコキシシランと脂肪酸不飽和結合含有エポキシ化合物とを予め反応させて、塗布液を構成する。この反応により、次式に示すエポキシ開環反応によって、脂肪酸不飽和結合、ヒドロキシ基、アミノ基(またはイミノ基)、およびアルコキシ基といった官能基を同一分子内に含む化合物が生成する。



したがって、この反応生成物を含む塗布液を塗布後、加熱硬化させると、これらの反応性に富むさまざまな官能基の高次の架橋結合によって、造膜性、密着性、高硬度、耐水性、防錆性等の本発明の硬化皮膜に特有のすぐれた特性が発揮される。この反応生成物を一部加水分解した部分加水分解物も塗膜成分として同様に有効に機能する。

上記両成分の反応による塗布液の調整にあたっては、副反応の防止、反応制御のし易さ、粘度低下による取扱いの容易さ、経時変化に対する安定性向上などの面から、原料および目的反応物の両方を溶解することのできる有機溶媒を使用することが推奨される。アミノ基含有アルコキシシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物は、反応性が非常に高いので、たとえば、適度な加温下に一方の反応成分を滴下するといった方法で穏やかに反応を進行させることができる。

本発明の第2の態様によると、上記のアミノ基

れらエステルの部分加水分解物が挙げられる。これらのいずれも使用できるが、代表例としてはテトラエトキシシランが挙げられる。

この脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランと珪酸エステルとの混合物から成る塗布液は、使用に際して、塗布を容易かつ均一にするために予め揮発有機溶媒で希釈することが望ましいが、もちろん希釈用の溶媒の存在下で両者を混合することも可能であり、何ら問題はない。また、この両成分のいずれか一方もしくは両方に部分加水分解物を使用することもでき、あるいは両成分を混合後に一部加水分解することにより共部分加水分解物としてもよい。この第2の態様の塗布液も、最初に述べた塗布液と同様に、塗膜成分に反応性に富む官能基が多数存在するために、高次の架橋結合が可能であり、同様にすぐれた硬化皮膜の性能を発揮することができる。

以上のようにして製造された2種類の塗布液、すなわち(4)アミノ基含有アルコキシシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物

含有アルコキシシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物を含む塗布液から形成した硬化皮膜と同様のすぐれた塗膜性能が、脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランと珪酸エステルとの混合物を含む塗布液からも得ることができる。

この第2の態様の場合に使用する脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランとしては、同一分子内に前述したような脂肪族不飽和結合と加水分解性のシラン構造を有するものであれば、特に限定されるものではないが、容易に入手できる実用的なものとしては、市販のシランカップリング剤があり、またこれらの部分加水分解物も使用可能である。その代表例としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

この脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランに混合する珪酸エステルとしては、モノアルキルトリアルコキシシラン、フェニルトリアルコキシシラン、およびテトラアルコキシシラン、またはこ

を塗膜成分とする塗布液と、(4)脂肪族不飽和結合含有シランと珪酸エステルとの混合物を塗膜成分とする塗布液の両者を混合して使用することも可能であり、むしろ(4)と(5)とを混合使用することによって、塗膜の耐アルカリ性などの性能を向上させることができる。

なお、かかる(4)と(5)の2種類の塗布液の混合物を調整するにあたっては、上に述べたようにして塗布液(4)と(5)とをそれぞれ別に製造した後に混合する方法だけでなく、各種の成分添加順序を採用できる。たとえば、脂肪族不飽和結合含有アルコキシシラン、珪酸エステルおよびアミノ基含有アルコキシシランが存在する系に脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物を滴下するか、もしくは脂肪族不飽和結合含有アルコキシシラン、珪酸エステルおよび脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物が存在する系にアミノ基含有アルコキシシランを滴下する方法も採用しうる。すなわち、この4成分を含む混合物の場合には、アミノ基含有アルコキシシランと不飽和エポキシ化合物とを予め反応さ

せておく必要はなく、4成分の混合後に混合物を反応させても構わない。いずれの方法を採用するにしても、アミノ基含有アルコキシシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを反応させる条件および使用しうる溶媒の種類は、既に述べたとおりである。

本発明において使用するアルコキシシランなどの各成分は、いずれも単独でも塗膜形成能があるため、それらの使用割合は広範囲に変動させることができる。

以上のようにして調製された本発明で使用する塗布液は、いずれの場合も、塗布および加熱硬化される過程において、加水分解性のシラン部分が空気中の水分などにより加水分解および脱水縮合することにより、ポリシロキサンに変化して塗膜の構成成分となるのである。ただし、この縮合反応をより確実に生じさせるためには、各加水分解性原料、すなわち、アミノ基含有アルコキシシラン、脂肪族不飽和結合含有アルコキシシラン、あるいは環状エステルの少なくとも1種を予め部分

ウムなどの亜鉛合金めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板、あるいはこれらのめっきを多層にした複合めっき鋼板、さらにはアルミニウム、ステンレス、銅、黄銅などの金属製品に本発明の硬化皮膜を設けることができる。

金属製品への本発明による塗布液の塗布は、浸漬、ロールコート、スプレー塗装などの慣用法により実施できる。塗膜の付着量は、十分な耐食性を得るには0.1g/m²以上とするのが好ましい。塗膜は、常法により焼付けて、加熱硬化させる。加熱温度は一般に150～350℃で、加熱時間は30秒～60分程度である。

高度の耐食性を求める場合には、金属製品の表面に下地としてクロメート処理を施し、その上に上記塗布液を塗布する。クロメート処理は通常の反応型もしくは塗布型クロメートを適用する。

次に、実施例により本発明を例示する。実施例において、部および％は、特に指定がない限り重量部および重量％である。

実施例

加水分解して用いるか、あるいは各成分を混合後に共部分加水分解した後で塗布することが好ましい。

この部分加水分解に触媒を用いることもできる。使用しうる触媒としては、防錆性への影響を考慮してアルカリ性のものが好ましいが、酸性のものも使用できる。部分加水分解あるいは部分共加水分解は、少量の水および好ましくは触媒を作用させながら適度の加温下に徐々に進行させることができる。

本発明で用いる塗布液には、さらに硬化促進触媒、脂肪族不飽和結合の重合を抑制するための重合防止剤などの添加剤を添加することもできる。また、加工性などを改良するために、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂などの有機樹脂、防錆顔料、無機充填材、溶剤などを添加することもできる。

本発明は、防食被覆が施される各種の金属製品に適用できる。たとえば、亜鉛めっき鋼板、あるいは亜鉛-鉄、亜鉛-ニッケル、亜鉛-アルミニ

塗布液A

イソプロピルアルコール(IPAと略称)80部に3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APS-Eと略称)10部を溶解し、得られた溶液にグリシジルメタクリレート(GMAと略称)10部を80℃で3時間かけて滴下して反応させ、さらに同温度で1時間熟成を行い、塗布液Aを得た。

塗布液B

3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン(MOPS-Hと略称)15部、テトラエトキシシラン(ES-28と略称)5部、およびIPA 40部を混合し、この混合物に29%アンモニア水0.05部、水5部およびIPA 35部からなる混合液を60℃で5時間かけて滴下し、さらに同温度で3時間熟成を行い、塗布液Bを得た。

塗布液C

IPA 95部、水1部、MOPS-H 3部、GMA 10部、およびエチルシリケートの部分加水分解物(ES-40と略称)1部を混合し、これにAPS-E 10部を60℃で5時間かけて滴下し、同温度で3時間熟成し

第 1 表

て、塗布液 C を得た。

塗布液 D

3 - (n-アミノエチル) アミノプロピルトリ
メトキシシラン (AAS-M と略称) 7 部を IPA 20
部に溶解し、この溶液に GMA 13 部を 80℃ で 3 時
間かけて滴下して反応させ、さらに同温度で 1 時
間熟成して、アミノシラン化合物を得た。これと
は別に、ビニルトリメトキシシラン (VTS-M と略
称) 3 部、ES-40 3 部および IPA 10 部を混合し、
この混合物に、水 1 部、0.05N HCl 溶液 1 部およ
び IPA 5 部からなる混合液を 80℃ で 3 時間かけて
滴下し、さらに同温度で 2 時間反応させて熟成を
行った。この液と、上で得たアミノシラン含有液
とを混合して、塗布液 D を得た。

以上の塗布液 A ~ D の組成を次の第 1 表にまと
めて示す (カッコ内の数字は重量部)。

塗 布 液	A	B	C	D
アミノシラン	APS-B (10)		APS-B (10)	AAS-M (7)
ビニルエポキシ	GMA (10)		GMA (10)	GMA (10)
ビニルシラン		MOPS-M (15)	MOPS-M (3)	VTS-M (3)
珪酸エステル		ES-28 (5)	ES-40 (1)	ES-40 (3)
溶 媒	IPA (80)	IPA、水 (75.5)	IPA (95)	IPA (95)

次に、厚さ 0.8 mm の電気亜鉛めっき鋼板および
亜鉛—ニッケル合金電気めっき鋼板 (めっき付着
量はいずれも片面 20 g/m²)、ならびに同じ厚さ
のアルミニウム板を脱脂した後、前記塗布液を乾
燥皮膜重量が 1 g/m² になるように浸漬塗布し、
250℃ のオーブン中で 10 分間焼付けて、皮膜を硬
化させた。

クロメート処理を施す場合には、上記塗布液を
塗布する前に、クロメート処理液 (関西ペイント
製、アコメット C) を、クロム付着量が約 100 g/m²
になるように塗布し、150℃ のオーブンで 10

分間の焼付を行って、クロメート皮膜を形成した。

得られた各試験片を耐食性試験 (塩水噴霧試験
) および耐アルカリ性試験に付して、本発明によ
り形成した硬化皮膜の性能を調べた。塩水噴霧試
験は、100 時間、さらに場合により 400 時間行っ
た。耐アルカリ性試験は、pH 13 の NaOH 水溶液に
試験片を 60℃ で 3 分間浸漬して評価した。

比較のために、同条件でクロメート皮膜のみを
形成したもの、およびエチルシリケート (ES-45)
の硬化皮膜を形成した試験片についても同様に試
験した。

結果を次の第 2 表に示す。第 2 表から明らか
のように、本発明に係る試験片は、耐食性および耐
アルカリ性のいずれもが非常に良好であった。

第 2 表

	母 材	下地処理	塗布液	塩水噴霧試験		硬化皮膜 の耐アル カリ性*
				100 時間	400 時間	
実施例 1	Znめっき鋼板	—	A	白錆 5 %	—	中
“ 2	“	—	B	“ 10 %	—	良
“ 3	“	—	C	“ 5 %	—	良
“ 4	“	—	D	“ 10 %	—	良
“ 5	“	クロメート	B	“ 0 %	白錆 5 %	良
“ 6	Ni—Znめっき鋼板	—	B	“ 0 %	—	良
“ 7	“	—	C	“ 0 %	—	良
“ 8	アルミニウム板	—	B	“ 0 %	白錆 10 %	良
比較例 1	Znめっき鋼板	クロメート	—	白錆 100 %	—	—
“ 2	“	—	エチルシリ ケート	“ 70 %	—	劣

* 耐アルカリ性: 良: 皮膜損傷なし、中: 皮膜一部剥離、劣: 皮膜かなり剥離

(発明の効果)

本発明にかかる硬化皮膜を有する金属製品は、そのまま良好な耐食性を示すので、一般の防食金属製品として有用である。また、この硬化皮膜は電着塗膜その他の塗装膜との密着性がよいので、塗装下地、特に電着塗装の下地としても好適である。塗装の場合には、アルカリ脱脂処理されてから塗装されることが多いが、本発明により形成される硬化皮膜は耐アルカリ性も非常に優れているので、アルカリ脱脂時に被膜が損傷しにくいという利点もある。さらに、硬化皮膜と金属製品との密着性が特にすぐれていて、加工を受けても皮膜損傷が起こりにくく、十分な性能を発揮するほか、耐指紋性などの耐汚染性にも優れている。

出願人 住友金属工業株式会社

チッソ株式会社

代理人 弁護士 広瀬 章 一

第1頁の続き

②発明者 石田 英明 横浜市港南区大久保2丁目30番7号
 ②発明者 大塚 博 横浜市港南区野庭町670番地